

明 細 書

土壌薫蒸剤含有固形物

技術分野

- [0001] 本発明は、土壌薫蒸剤含有量固形物及びその製造方法に関し、且つ、農家在使用時に刺激臭を感じない程度に土壌薫蒸剤の放出が極度に抑制された固形物であり、更に、土壌に処理すると速やかに土壌薫蒸剤を放出する固形物及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] クロルピクリンやDDに代表される土壌薫蒸剤は蒸気圧が高く、通常の使用条件では、ガス化しやすい。特に、クロルピクリンは刺激臭を有しており、使用時には、保護眼鏡、保護マスク、手袋を着用して、特殊な灌注器具を使って、土壌に灌注し、灌注後に土壌表面をガスバリアー性のフィルムで被覆する方法で土壌を薫蒸している。
- [0003] クロルピクリンの無臭化製剤として、クロルピクリンをデキストリンに吸着させた後、ポリビニルアルコールのフィルム袋に密封した製剤あるいはクロルピクリンを直接ポリビニルアルコールのフィルム袋に密封した製剤が開発されている(米国特許第5846904号公報、特開平7-324002号公報)。
- [0004] クロルピクリン類などの土壌薫蒸剤は作物の栽培団地化地域、特産地化地域の連作障害防止に広く使用されており、収穫後から次の作付けまでの合間に処理されている。1年間の作物の作付け回数を多くするために、土壌薫蒸期間は短いほど好ましい。一般には、平均地温が15℃～25℃の時に、土壌薫蒸に要する期間は10日～15日である。
- [0005] 香料や農薬などの作用物質をアルギン酸ナトリウムやローメキシルペクチンの水溶液に対して、20重量%以下の量を使用して、同作用物質を分散させ、その後、2価以上の金属塩を反応させて、多孔質構造のゲル化物中に作用物質を含有させたゲル化物は知られている。(特開昭55-25456号公報)また、同文献には、得られたゲル化物を乾燥することにより、作用物質の放出を抑制できることも開示されている。クロルピクリンに代表される土壌薫蒸剤は農家が施用する時には、農家が刺激臭を

感じないほど、土壌薫蒸剤の放出が極度に抑制されていることが好ましいが、反面、施用すると短期間に土壌薫蒸を完了することが必要である。この相反する要求性能に対して、前記文献には作用性物質の放出を抑制する方法は開示されているが、短期間に作用物質を放出することについては何ら開示されていない。更に、クロルピクリンは比重が1.67と極めて重いため、界面活性剤の存在下に、クロルピクリンとアルギン酸ナトリウムやローメキシルペクチンの水溶液と攪拌しても、高いクロルピクリン濃度のO/W型エマルジョン液は得られなかった。高いクロルピクリン濃度のO/W型エマルジョン液を得るために、界面活性剤の使用量を増やせば、アルギン酸ナトリウムやローメキシルペクチンの水溶液から固形物の析出を引き起こし、均一なエマルジョン液は得られなかった。そのため、界面活性剤の存在下に、クロルピクリンとアルギン酸ナトリウムやローメキシルペクチンの水溶液を攪拌して、クロルピクリンの分散液を得るためには、クロルピクリンの使用量を極端に少なくする必要があり、クロルピクリン濃度が5重量%以下の分散液しか得られなかった。低いクロルピクリン濃度の分散液から得られたゲル化物は、クロルピクリン含有量が低く、クロルピクリンの放出を極度に抑制するために、乾燥工程で、該ゲル化物から多量の水を除去しなければならず、乾燥時の負荷が大きいことも問題であった。

特許文献1: 米国特許第5846904号公報

特許文献2: 特開平7-324002号公報

特許文献3: 特開昭55-25456号公報

非特許文献1: インターネット上のwebサイト

<http://village.infoweb.ne.jp/~chlopic/siryou/ekizai/ekizai.htm>

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の課題は、土壌薫蒸剤の含有量が高い土壌薫蒸剤含有固形物及びその製剤の製造方法を提供することであり、本発明の他の課題は、農家が当該固形物を使用する際に土壌薫蒸剤の刺激臭を感じない程度に、土壌薫蒸剤の放出が極度に抑制された土壌薫蒸剤含有固形物及びその製剤の製造方法を提供することであり、更に、本発明の他の課題は土壌に処理すると速やかに土壌薫蒸剤を放出し、短期

間の土壌薫蒸を完了する土壌薫蒸剤含有固形物及びその製剤の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、クロルピクリンを用いて、アルギン酸ナトリウムやローメキシルペクチンの水溶液とのエマルジョン化を鋭意検討した結果、界面活性剤を使用する従来の方法ではクロルピクリン含量の高いO/W型のエマルジョン液が得られなかったのに対して、クロルピクリン中にゼラチンを共存させることにより、極めて容易にO/W型エマルジョン液が得られることを見出した。その結果、該エマルジョン液を2価以上の金属塩と反応させて、クロルピクリン含量が高いゲル化物が得られ、その後、該ゲル化物を乾燥すると、農家が刺激臭を感じない、すなわち、クロルピクリンの放出が極度に抑制され、しかも高いクロルピクリン含有量の土壌薫蒸剤含有固形物を得た。該土壌薫蒸剤含有固形物はクロルピクリンの放出が極度に抑制されているにも関わらず、土壌に施用すれば、速やかにクロルピクリンを放出し、短期間で土壌薫蒸が完了できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] 土壌薫蒸剤を60重量%以上85重量%以下、ゼラチンを0.5重量%以上15重量%以下、無機鉍物を0重量%以上10重量%以下、2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類を1重量%以上15重量%以下、水を0.5重量%以上20重量%以下の量を含有することを特徴とする土壌薫蒸剤含有固形物。

[2] 土壌薫蒸剤が沸点が40℃以上で且つ、蒸気圧が70Pa/20℃以上である土壌薫蒸剤であることを特徴とする[1]に記載の土壌薫蒸剤含有固形物。

[3] 土壌薫蒸剤がクロルピクリン、D-D、及びイソチアン酸アリルから選ばれる1種以上の土壌薫蒸剤であることを特徴とする[2]に記載の土壌薫蒸剤含有固形物。

[4] 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類が水可溶性のアルギン酸塩、ローメキシルペクチン、及びカップーカラギーナンから選ばれる1種以上であることを特徴とする[1]～[3]のいずれか一項に記載の土壌薫蒸剤含有固形物。

[5] 以下の(a)～(c)の工程を通して製造されることを特徴とする[1]に記載の土壌薫蒸剤含有固形物の製造法。

(a) 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類の水溶液と土壤薫蒸剤、ゼラチン、及び無機鉍物を攪拌して、10重量%以上85重量%以下の土壤薫蒸剤を含有するO/W型エマルジョン液を製造する、

(b) 工程(a)で得られたエマルジョン液を2価以上の金属塩と反応させて、ゲル化物を製造する、

(c) 工程(b)で得られたゲル化物を乾燥させて土壤薫蒸剤含有固形物を製造する。

・ 土壤薫蒸剤がクロルピクリン、D-D、及びイソチアン酸アリルから選ばれる1種以上の土壤薫蒸剤であることを特徴とする[5]記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。

[7] 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類を土壤薫蒸剤に対して、1重量%以上15重量%以下の量を使用することを特徴とする[5]、[6]のいずれか一項に記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。

[8] 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類が水可溶性のアルギン酸塩、ローメキシルペクチン、及びカップーカラギーナンから選ばれる1種以上であることを特徴とする[5]～[7]のいずれか一項に記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。

[9] ゼラチンを土壤薫蒸剤に対して、0.5重量%以上15重量%以下の量を使用することを特徴とする[5]～[8]のいずれか一項に記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。

[10] 無機鉍物を土壤薫蒸剤に対して、0%以上10重量%以下の量を使用することを特徴とする[5]～[9]のいずれか一項に記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。

[11] 工程(b)で得られるゲル化物を乾燥させて、水を土壤薫蒸剤含有固形物に対して、0.5重量%以上20重量%以下の量にすることを特徴とする[5]～[10]のいずれか一項に記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。

[12] [5]～[11]のいずれか一項に記載の工程(c)の方法により製造される土壤薫蒸剤含有固形物。

[13] [5]～[10]のいずれか一項に記載の工程(b)の方法で製造されるゲル化物。

[14] [5]～[10]のいずれか一項に記載の工程(a)の方法で製造されるO/W型エマルジョン液。

発明の効果

- [0009] 本発明の土壤薰蒸剤含有固形物は土壤薰蒸剤の濃度の高いO/W型エマルジョン液から製造しているため、乾燥時の負荷が小さく、且つ、土壤薰蒸剤の含有量の高い土壤薰蒸剤含有固形物である。本固形物は人が土壤薰蒸剤の臭気を感じないほど、土壤薰蒸剤の放出が極度に制御されているため、農家が簡便に取り扱うことが可能である。また、本固形物を土壤に処理すると、速やかに土壤薰蒸剤を放出し、短時間で土壤を薰蒸することができ、1年間の作物の作付け回数を減じることがなく、作物生産において有用である。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明の土壤薰蒸剤含有固形物は以下の工程を経由して製造する。すなわち、(a) 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類の水溶液と土壤薰蒸剤、ゼラチン、及び無機鉱物を攪拌してO/W型エマルジョン液を製造する工程、(b) 工程(a)で得られたエマルジョン液を2価以上の金属塩と反応させて、土壤薰蒸剤を含有するゲル化物を製造する工程、(c) 工程(b)で得られたゲル化物を乾燥して土壤薰蒸剤含有固形物を製造する工程、である。本発明で言うゲル化物は(b)工程で得られる固形物であり、土壤薰蒸剤含有固形物は(c)工程で得られる固形物である。
- [0011] 先ず、工程(a)について説明する。工程(a)においては2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類の水溶液と土壤薰蒸剤組成物、ゼラチン、及び無機鉱物を攪拌して10重量%以上85重量%以下の土壤薰蒸剤を含有するO/W型エマルジョン液を製造する。
- [0012] 本発明で使用される土壤薰蒸剤は、土壤中の病虫害の防除を目的として薰蒸して使用される薬剤であり、好ましくは沸点が40℃以上で且つ、蒸気圧が70Pa/20℃以上である土壤薰蒸剤であり、好適なものとしてクロルピクリン、D-D(1, 3-ジクロロプロペン)、イソチアン酸アリルが例示される。本発明の土壤薰蒸剤はクロルピクリン、D-D、イソチアン酸アリルを単独で、あるいは両者の混合物として使用しても良い。また、クロルピクリン、D-D、イソチアン酸アリルに他の農薬を混合させて、より機能的な

土壌薰蒸剤含有固形物を製造することもできる。具体的には、ホスチアゼート、ピラクロホス、ジクロロジイソプロピルエーテル、メチルイソチオシアネートなどの他の農薬などとの混合農薬とすることもできる。クロルピクリン及び／またはD-Dに他の農薬を混合させて得られる混合農薬も本発明の土壌薰蒸剤含有固形物に含まれる。

[0013] 本発明で使用する多糖類は、2価以上の金属塩と反応して、ゲル化する多糖類である。(本発明に係る2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類は本明細書を通して単に多糖類ということもある。)この性質を有する多糖類としては、アルギン酸塩、ローメキシルペクチン、あるいはカップーカラギーナン(κ -カラギーナン)が例示される。アルギン酸塩としては、例えばアルギン酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、その他アルギン酸を出発原料とした水可溶性の塩が使用できる。一般に、安価で食品分野での使用量が多い、アルギン酸ナトリウムが好ましい。ローメキシルペクチンはエステル化度が50%以下のペクチンをいう。カップーカラギーナンはカップ型に分類されるカラギーナンであり、必ずしも精製されたものでなくても良く、粗抽出物でも良い。これらの多糖類は単独で、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

[0014] 本発明において、多糖類の使用量は土壌薰蒸剤の臭気の抑制や土壌薰蒸剤含有固形物の耐衝撃性に影響する。すなわち、多糖類の使用量が土壌薰蒸剤に対して少なければ、土壌薰蒸剤含有固形物の臭気の抑制が不十分であったり、また、土壌薰蒸剤固形物の耐衝撃性が小さくなる。そのため、多糖類は土壌薰蒸剤に対して、1重量%以上を使用する。多糖類の使用量の上限は経済的な観点から適宜決定されるが、土壌薰蒸剤に対して15重量%以下であればよい。これらの多糖類は0.5重量%以上15重量%以下の濃度の水溶液として使用される。

[0015] 本発明の土壌薰蒸剤含有固形物は、土壌薰蒸剤と多糖類の水溶液を攪拌して、O/W型のエマルジョン液を製造するためにゼラチンを必要とする。多糖類を含有する水溶液にゼラチンを溶解し、その後、土壌薰蒸剤と攪拌してもO/W型のエマルジョン液は得られない。土壌薰蒸剤中にゼラチンを加えて、その後、多糖類を含有する水溶液と攪拌して、初めて土壌薰蒸剤の濃度の高いO/W型のエマルジョン液が得られる。

- [0016] 本発明で使用されるゼラチンは粉末状が好ましい。ゼラチン粉末は粒径が大きくなると均一なエマルジョン液が得られなくなるため、微粒子状のものを使用するのが好ましい。好ましい粒径として3mm以下、好ましくは1mm以下の粒径のゼラチン粉末がよく、これに適するものとして「R微粉」(新田ゼラチン社製品)などが挙げられる。
- [0017] ゼラチンの使用量は土壌薰蒸剤に対して、0.5重量%以上15重量%以下、好ましくは、1.0重量%以上15重量%以下である。
- [0018] かくして、土壌薰蒸剤、ゼラチン、及び、多糖類の水溶液を攪拌すれば、容易に、O/W型のエマルジョン液を製造することができる。本発明で言うO/W型のエマルジョン液は、攪拌を止めて10分間放置しても、2相分離していない状態、すなわち、土壌薰蒸剤の液滴が目視で認められない状態のものを言う。
- [0019] 本発明のO/W型のエマルジョン液は土壌薰蒸剤、ゼラチン、及び多糖類の水溶液を攪拌するだけで製造することができるが、更に、土壌薰蒸剤中に無機鉱物を加えると、O/W型のエマルジョン液の生成は一層早まる。
- 本発明で使用される無機鉱物はゼオライト、ホワイトカーボン、タルク、クレイなどが挙げられ、その粒径が200 μ 以下の微粒子であればよい。入手し易い微粒子状の無機鉱物として、ホワイトカーボン、クレイ粉がある。無機鉱物は土壌薰蒸剤に対して、0重量%以上10重量%以下の量で使用すればよい。
- [0020] 本発明のO/W型のエマルジョン液は土壌薰蒸剤、ゼラチン、2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類、水、及び必要に応じて無機鉱物で構成されるが、O/W型のエマルジョン液の生成を妨げない程度に紫外線吸収剤、防腐剤、着色剤などを更に添加してもよい。
- [0021] かくして、工程(a)では、10重量%以上85重量%以下の濃度の土壌薰蒸剤を含有するO/W型エマルジョン液を製造することができる。その中で、エマルジョン液の操作性や工程(c)の乾燥時の負荷軽減から、30重量%以上80重量%以下の濃度の土壌薰蒸剤を含有するエマルジョン液が好ましい。
- [0022] 次に、工程(b)について説明する。工程(b)においてはO/W型のエマルジョン液を2価以上の金属塩と反応させて、土壌薰蒸剤を含有するゲル化物を製造する。
- [0023] 本発明で使用する2価以上の金属塩は、そのカチオンとして、カルシウム、マグネシ

ウム、バリウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉛等のカチオンであり、該カチオンを含有する水溶液としては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、乳酸カルシウム、クエン酸カルシウム等のカルシウム塩、塩化マグネシウム等のマグネシウム塩、塩化バリウム等のバリウム塩、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛等の亜鉛塩、塩化ニッケル等のニッケル塩、硫酸銅等の銅塩、酢酸鉛等の鉛塩、硝酸銀等の銀塩などの水溶液が挙げられる。中でも、塩化カルシウムが安価であり、経済的に好ましい。これらの金属塩は多糖類の使用量に対して、1重量倍以上使用すればよい。また、0.1重量%一飽和濃度の水溶液として使用すればよい。

[0024] O/W型のエマルジョン液を2価以上の金属塩と反応させる方法は、該エマルジョン液の液滴を2価以上の金属塩を含有する水溶液中に落とし込む方法や該エマルジョンの液滴に該2価以上の金属塩を含有する水溶液を噴霧する方法などで行うことができる。

[0025] 本発明のO/W型のエマルジョン液は2価以上の金属塩を含有する水溶液と接触すると、瞬時にゲル化物が得られ、得られたゲル化物中の土壤薰蒸剤の含有量はO/W型エマルジョン液中の土壤薰蒸剤の濃度とほぼ同じ値を示す。本発明ではエマルジョン液中の土壤薰蒸剤の濃度が高いため、ゲル化物中の土壤薰蒸剤含量も高くなる。かくして工程(b)により10重量%以上85重量%以下、好ましくは、30重量%以上80重量%以下の土壤薰蒸剤を含有するゲル化物が製造される。

[0026] 工程(b)で得られたゲル化物は土壤薰蒸剤の放出が土壤薰蒸剤に対して抑制されているが、土壤薰蒸剤の臭気を感じる。農家が使用時に土壤薰蒸剤の刺激臭を感じないために、工程(c)でゲル化物の乾燥を行う。すなわち、工程(b)で得られたゲル化物を乾燥して、本発明の土壤薰蒸剤含有固形物を製造する。

[0027] 最後に工程(c)について説明する。工程(c)において、乾燥方法は土壤薰蒸剤の沸点以下の温度で、一般的な乾燥方法、例えば、温風乾燥、減圧乾燥、風乾の乾燥方法いずれでも行うことができるが、常圧下での乾燥が好ましい。土壤薰蒸剤含有固形物中の水分量が0.5重量%以上20重量%以下、好ましくは1.0重量%以上20重量%以下になるまで乾燥を行う。かくして得られる土壤薰蒸剤含有固形物は土壤薰蒸剤を60重量%以上85重量%以下、ゼラチンを0.5重量%以上15重量%以下

、無機鉍物を0%以上10重量%以下、2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類を1重量%以上15重量%以下、水を0.5重量%以上20重量%以下の量を含んでいる。本発明で言う、土壤薫蒸剤含有固形物に対する土壤薫蒸剤の含有量はガスクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーなどの分析機器で土壤薫蒸剤量を分析した値を使用し、土壤薫蒸剤含有固形物に対するゼラチン、無機鉍物、及び2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類の含有量は、各原料の使用量を土壤薫蒸剤含有固形物の重量で割った値である。また、水の含有量は土壤薫蒸剤含有固形物から、土壤薫蒸剤、ゼラチン、無機鉍物、及び2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類の含有量を減じた値である。

工程(c)で得られる土壤薫蒸剤含有固形物は土壤薫蒸剤の臭気を感じないほど、土壤薫蒸剤の放出が極度に抑制されている。

[0028] 土壤薫蒸剤含有固形物から土壤薫蒸剤の放出を促進させるために、土壤薫蒸剤含有固形物を土壤に混和、あるいは土壤中に埋設するだけでよい。本発明の更なる特徴は土壤薫蒸剤の放出が極度に抑制されている土壤薫蒸剤含有固形物を土壤中に処理すると、速やかに土壤薫蒸剤を土壤中に放出することである。従来のクロルピクリン剤が処理できる土壤であれば、土壤薫蒸剤含有固形物はクロルピクリン剤と同様に、土壤薫蒸剤を土壤に放出し、土壤薫蒸期間もほぼ同じである。本発明の土壤薫蒸剤含有固形物は、土壤薫蒸剤含有固形物の粒径、及び地温にもよるが、一般に土壤薫蒸剤含有固形物の粒径が2〜30mm、地温が15℃〜25℃で、土壤薫蒸が10日〜15日で完了する。土壤薫蒸剤含有固形物の施用にあたって、土壤薫蒸剤含有固形物を手撒きや肥料散粒機などを使って土壤表面に散布後に土壤混和する方法や、苗植え付け個所に溝を掘り、該溝に土壤薫蒸剤含有固形物を散布して土壤被覆する方法などで処理すればよい。

[0029] 従来、土壤薫蒸剤の臭気があるが故に、固形肥料、殺虫剤、殺菌剤、及び／または除草剤の固形製剤と土壤薫蒸剤を同時に処理することは考えられなかった。本発明の土壤薫蒸剤含有固形物は土壤薫蒸剤の放出が極端に抑制されている固形物であるため、上記の固形製剤と同時に処理することができる。土壤薫蒸剤含有固形物を土壤表面に散布した後、上記の固形製剤を散布してもよく、上記の固形製剤を

散布後、土壌薰蒸剤含有固形物を散布してもよく、あるいは、土壌薰蒸剤含有固形物と上記の固形製剤を予め混合して、混合粒剤として散布してもよい。

従来のクロルピクリン剤と同様に、土壌薰蒸効果を高めるために土壌薰蒸剤含有固形物を土壌に処理した後、ガスバリアー性フィルムで土壌表面を被覆する。

[0030] 以下に、実施例により、本発明を更に詳述する。

実施例 1

[0031] 土壌薰蒸剤を含有するO/W型エマルジョン液(エマルジョン液番号A)の製造

300mlの四つ口フラスコにクロルピクリン(99.5%品、49g)及びゼラチン粉末(新田ゼラチン社製R微粉、0.9g)を装入した。アルギン酸ナトリウム(キミカ社製)の1.5%水溶液(48g)を加え、攪拌羽の周速が66m/分の条件で攪拌した。攪拌を開始してから5分でO/W型エマルジョン液が得られた。

実施例 2

[0032] 土壌薰蒸剤を含有するO/W型エマルジョン液(エマルジョン液番号B)の製造

300mlの四つ口フラスコにクロルピクリン(99.5%品、49g)、ゼラチン粉末(新田ゼラチン社製R微粉、0.9g)、及びホホワイトカーボン(0.9g)を装入した。アルギン酸ナトリウム(キミカ社製)の1.5%水溶液(48g)を加え、攪拌羽の周速が66m/分の条件で攪拌した。攪拌を開始してから2分でO/W型エマルジョン液が得られた。

実施例 3

[0033] 土壌薰蒸剤を含有するO/W型エマルジョン液(エマルジョン液番号C-K)の製造

実施例1または実施例2の方法に準じて、表-1記載の条件で土壌薰蒸剤を含有するO/W型エマルジョン液が生成する時間、及び、該エマルジョン液が得られてから、攪拌を止め、10分間放置して、相分離の有無を調べた。その結果を表-1に示した。尚、表中の略号、及び記号は以下の意味である。

[0034] CP:クロルピクリン(三井化学(株)製品)

SO:ソイリン(三井化学(株)製品、クロルピクリン40重量%、D-D52重量%の混合物)

D-D:1, 3-ジクロルプロペン(アグロカネショウ株式会社製品、92重量%品)

無機鉱物:ホワイカーボンを使用した。

[0035] ARG:アルギン酸ナトリウム(キミカ社製品)

PEC:ローメキシルペクチン(新田ゼラチン社製品)

無 :攪拌を止めて10分間静置しても相分離が起こらなかった。

有 :攪拌を止めて10分間静置した場合、相分離が起こった、またはO/W型のエマルジョン液が得られなかった。

[0036] [表1]

表-1 O/W型エマルジョン液の試験結果

| 表-1 O/W型エマルジョン液の試験結果 | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|--------|------------------------------|--------|------------|------------|---------|---------|-----|-------|-----------------|--------|
| エマルジョン液番号 | 土壌熏蒸剤 | | ゼラチン | | 無機鉱物 | | 多糖類の水溶液 | | | 攪拌条件 | エマルジョン化までの時間(分) | 相分離の有無 |
| | 薬剤名 | 使用量(g) | 使用量(g) | 使用量(g) | 多糖類 | 濃度(wt%) | 水溶液量(g) | 周速(m/分) | | | | |
| A | CP | 49 | 0.9 | 0 | ARG | 1.5 | 48 | 66 | 5 | 無 | | |
| B | CP | 49 | 0.9 | 0.9 | ARG | 1.5 | 48 | 66 | 2 | 無 | | |
| C | CP | 8 | 0.8 | 0.4 | ARG | 1.5 | 50 | 66 | 5 | 無 | | |
| D | CP | 45 | 0.9 | 0.5 | PEC | 5.0 | 11 | 66 | 2 | 無 | | |
| E | CP | 45 | 0.9 | 0 | PEC | 5.0 | 20 | 66 | 5 | 無 | | |
| F | CP | 49 | 0.9 | 0 | PEC | 2.0 | 48 | 66 | 5 | 無 | | |
| G | CP | 49 | 0.9 | 0.9 | ARG PEC | 1.5 1.5 | 48 | 66 | 2 | 無 | | |
| H | CP | 49 | 3.6 | 0.9 | ARG | 1.5 | 48 | 66 | 2 | 無 | | |
| I | CP | 100 | 7.9 | 2.0 | ARG PEC | 1.5 5.0 | 98 | 66 | 2 | 無 | | |
| J | SO | 49 | 0.9 | 0 | ARG | 1.5 | 48 | 66 | 5 | 無 | | |
| K | D-D | 50 | 3.5 | 1.0 | ARG PEC | 1.5 5.0 | 46 | 66 | 2 | 無 | | |
| 比較例1 | CP | 49 | — | — | ARG | 1.5 | 48 | 175 | >15 | 有 | | |
| 比較例2 | CP | 49 | — | 0.9 | ARG | 1.5 | 48 | 175 | >15 | 有 | | |
| 比較例3 | CP | 49 | 界面活性剤(ソルポール355H、東邦化学品) 3.6g | | | ARG | 1.5 | 48 | 175 | 固形物析出 | 有 | |
| 比較例4 | CP | 8 | 界面活性剤(ソルポール355H、東邦化学製品) 0.4g | | | ARG | 1.5 | 48 | 175 | 固形物析出 | 有 | |

[0037] 以上の結果から、ゼラチンの使用により、土壌薫蒸剤の高濃度のO/W型エマルジョン液が製造できることがわかった。更に、無機鉱物を添加すると、O/W型エマルジョン液の生成が促進されることがわかった。

実施例 4

[0038] 土壌薫蒸剤含有のゲル化物(ゲル化物番号(a))の製造

実施例1で製造したO/W型エマルジョン液A(97g)を塩化カルシウムの1.5%水溶液(200g)に滴下し、クロルピクリンを含有するゲル化物(a)を98g(クロルピクリン含有量、49重量%)を得た。

[0039] 同様にして、実施例2〜3記載のエマルジョン液(B)〜(K)から、それぞれ、ゲル化物(b)〜(K)を得た。結果を表-2に示した。

[0040] [表2]

表-2 ゲル化物の製造結果

| ゲル化物番号 | O/W型エマルジョン液 | | 1%塩化カルシウム水溶液の使用量(g) | ゲル化物 | | |
|--------|-------------|--------|---------------------|-------|-----------|------------|
| | 番号 | 使用量(g) | | 収量(g) | CP含量(wt%) | D-D含量(wt%) |
| a | A | 97 | 200 | 98 | 49 | — |
| b | B | 98 | 200 | 99 | 49 | — |
| c | C | 58 | 200 | 60 | 13 | — |
| d | D | 57 | 200 | 58 | 78 | — |
| e | E | 65 | 200 | 66 | 68 | — |
| f | F | 97 | 200 | 98 | 48 | — |
| g | G | 98 | 200 | 99 | 49 | — |
| h | H | 100 | 200 | 102 | 48 | — |
| i | I | 207 | 500 | 208 | 48 | — |
| j | J | 97 | 200 | 98 | 20 | 26 |
| k | K | 102 | 200 | 103 | — | 45 |

[0041] 以上の結果より土壌薫蒸剤の含有量の高いゲル化物が製造できるのがわかった。

実施例 5

[0042] 土壌薫蒸剤含有固形物(土壌薫蒸剤含有固形物番号、(A-a))の製造

実施例4で製造したゲル化物(a) 90gを室温で48時間、風乾を行い、土壌薫蒸剤含有固形物(A-a)を39g(クロルピクリン含有量、80%)を得た。

[0043] 上記実施例4で得られたゲル化物(b)～(k)を表-3記載の条件で乾燥して、それぞれ土壌薫蒸剤含有固形物(B-b)～(K-k)を得た。

[0044] [表3]

表-3 土壌薫蒸剤含有固形物の製造結果

| 土壌薫蒸剤含有固形物番号 | ゲル化物 | | 乾燥条件 | 土壌薫蒸剤含有固形物 | | | | |
|--------------|--------|--------|---------|------------|------------|-------------|----------|--------|
| | ゲル化物番号 | 使用量(g) | | 収量(g) | CP含有量(wt%) | D-D含有量(wt%) | 水分量(wt%) | 粒径(mm) |
| A-a | a | 90 | 風乾、48時間 | 39 | 80 | — | 16 | 5～8 |
| B-b | b | 90 | 風乾、48時間 | 39 | 80 | — | 14 | 5～8 |
| C-c | c | 50 | 風乾、48時間 | 7 | 69 | — | 8 | 5～8 |
| D-d | d | 50 | 風乾、48時間 | 33 | 80 | — | 15 | 5～8 |
| E-e | e | 55 | 風乾、48時間 | 33 | 81 | — | 14 | 5～8 |
| F-f | f | 90 | 風乾、48時間 | 39 | 81 | — | 15 | 5～8 |
| G-g | g | 90 | 風乾、72時間 | 37 | 83 | — | 9 | 5～8 |
| H-h | h | 90 | 風乾、72時間 | 38 | 82 | — | 6 | 5～8 |
| I-i | i | 200 | 風乾、72時間 | 87 | 78 | — | 4 | 5～8 |
| J-j | j | 90 | 風乾、48時間 | 36 | 34 | 47 | 15 | 5～8 |
| K-k | k | 100 | 風乾、72時間 | 38 | — | 76 | 4 | 5～8 |

[0045] 以上の結果より土壌薫蒸剤含量の高い土壌薫蒸剤含有固形物が製造できるのがわかった。また、得られた土壌薫蒸剤含有固形物は土壌薫蒸剤の臭気は認められな

かった。

[0046] [参考例1]

土壤薰蒸剤含有固形物中の土壤薰蒸剤量の分析

メタノール-水(9-1、容積-容積)の溶液20mlを予め精秤したシリコン共栓付き50ml試験管に入れて、精秤した。この溶液に土壤薰蒸剤含有固形物(A-a)1粒を入れて、精秤した。6日間室温で保存した後、溶液中の土壤薰蒸剤量を高速液体クロマトグラフィーで測定した。溶液中の土壤薰蒸剤量から、土壤薰蒸剤含有固形物中に含有する土壤薰蒸剤量を算出した。

実施例 6

[0047] 土壤薰蒸剤含有固形物の臭気の測定

実施例4、5で得られたゲル化物、土壤薰蒸剤含有固形物をクロルピクリン量に換算にして、5gを500mlポリ容器に入れ、密封して室温で24時間保存した。気相部の空気を200ml採取し、メタノール10mlに吸収させた。メタノール液中のクロルピクリン量を高速液体クロマトグラフィーで測定した。

[0048] [表4]

表-4 気相部のクロルピクリン量

| 土壤薰蒸剤含有固形物またはゲル化物番号 | クロルピクリン量 (mg/メタノール、10ml) |
|---------------------|-----------------------------|
| A-a | 0.01 |
| B-b | 0.01 |
| E-e | 0.01 |
| G-g | 0.01 |
| I-i | 0.01 |
| a | 15.3 |
| b | 15.7 |
| e | 15.5 |
| g | 15.9 |
| i | 15.7 |
| クロルピクリン | 24.7 |

[0049] 以上の結果より土壤薰蒸剤含有固形物は土壤薰蒸剤及びゲル化物に対して、極

度に土壌薫蒸剤の放出が抑制されていた。

実施例 7

- [0050] 300mlの四つ口フラスコにクロルピクリン(99.5%品、37g)、ホスチアゼート(商品名、ネマトリン、12g)を装入して混合した。その混合液にゼラチン粉末(新田ゼラチン社製R微粉、0.9g)、及びホワイトカーボン(0.9g)を装入した。アルギン酸ナトリウム(キミカ社製)の1.5%水溶液(48g)を加え、攪拌羽の周速が66m/分の条件で攪拌して、O/W型エマルジョン液を製造した。該エマルジョン液(97g)を塩化カルシウムの1.5%水溶液(200g)に滴下し、クロルピクリンとホスチアゼートを含有するゲル化物を98g(クロルピクリン含有量、37重量%、ホスチアゼート含有量、12%)を得た。同ゲル化物(90g)を48時間、風乾して、クロルピクリンとホスチアゼートを含有する固形物を45g(クロルピクリン含有量、55重量%、ホスチアゼート含有量、26重量%)を得た。クロルピクリン臭はしなかった。この結果から、クロルピクリンと他の農薬の混合農薬においても、土壌薫蒸剤含有固形物が得られることがわかった。

実施例 8

- [0051] 土壌薫蒸剤含有固形物の土壌処理試験

62. 2L容積のコンテナに茂原市近郊の土壌(土壌水分、15重量%)を41L充填した。コンテナの中央部に実施例5で得られた土壌薫蒸剤固形物A-a、B-b、F-f、G-g、J-jをクロルピクリン量に換算して3gを深さ10cmに埋設した。同様に、下記の比較製剤X、Yを埋設した。埋設後、上面を0.05mmの農業用ビニールシートで被覆した。30分、1時間、3時間、7時間、24時間、48時間、72時間、96時間、168時間、240時間後に気相部の空気を200ml採取し、メタノール10mlに吸収させた。メタノール液をHPLC分析して、クロルピクリン量を調べた。

- [0052] 比較製剤X:クロルピクリン3gを4cm×9cmのポリビニルアルコールフィルム(日本合成化学工業社製、ハイセロンS400C)袋に入れ、密封した製剤。

- [0053] 比較製剤Y:ソイリーン(三井化学株式会社製品)3gを4cm×9cmのポリビニルアルコールフィルム(日本合成化学工業社製、ハイセロンS400C)袋に入れ、密封した製剤。

- [0054] [表5]

表-5 土壤薫蒸剤含有固形物の土壤処理試験結果

| 土壤薫蒸剤含有 固形物番号 | 気相部のクロルピクリン量(単位: $\mu\text{g}/\text{メタノール}$ 、10ml) | | | | | | | | | |
|------------------|--|-----|-----|-----|------|------|------|------|-------|-------|
| | 0. 5hr | 1hr | 3hr | 7hr | 24hr | 48hr | 72hr | 96hr | 168hr | 240hr |
| A-a | 0 | 28 | 37 | 86 | 680 | 998 | 1245 | 1040 | 283 | 31 |
| B-b | 0 | 0 | 39 | 94 | 600 | 980 | 1340 | 1100 | 350 | 35 |
| F-f | 0 | 20 | 42 | 90 | 690 | 960 | 1230 | 1060 | 280 | 21 |
| G-g | 0 | 15 | 38 | 86 | 650 | 940 | 1227 | 1061 | 271 | 20 |
| J-j | 0 | 4 | 10 | 28 | 260 | 372 | 478 | 400 | 98 | 5 |
| 比較剤X | 7 | 15 | 97 | 222 | 799 | 1184 | 1153 | 954 | 302 | 28 |
| 比較剤Y | 0 | 5 | 40 | 89 | 330 | 464 | 450 | 371 | 102 | 8 |

[0055] 以上の結果より土壤薫蒸剤含有固形物を土壤に処理すると、比較剤の土壤薫蒸剤と同様に土壤薫蒸を行うことができるのがわかった。

実施例 9

[0056] キュウリつる割れ病に対する効果

キュウリつる割れ病菌 (*Fusarium oxysporum* f.sp. *cucumerinum*) に汚染された圃場をトラクターにて耕耘碎土し、幅120cm、長さ600cmを一つの試験区とした。実施例5で得られた土壤薫蒸剤含有固形物I-i(55g)を全面に散布し、その後、土壤混和した。土壤混和後、土壤表面を厚さ0.05mmのポリエチレンフィルムで被覆した。比較剤として、クロルピクリン(三井化学製品)を深さ15cmのところに30cm間隔で、1穴当たり3mlずつ注入し覆土し、ポリエチレンフィルムで被覆した。処理20日後にポリエチレンフィルム被覆を除去し、キュウリ苗を1区当たり40本植え付けた。移植40日後に地際部の導管の褐変程度でキュウリつる割れ病の罹病程度を調べた。

[0057] [表6]

表-6 きゅうりつる割れ病菌に対する効果

| 試験製剤 | 防除効果 |
|---------------|------|
| 土壤薫蒸剤含有固形物I-i | 100 |
| クロルピクリン | 100 |
| 無処理区 | 0 |

[0058] 表-6から、土壤薫蒸剤含有固形物I-iは比較剤のクロルピクリン剤と同様の効果を示した。すなわち、土壤薫蒸剤含有固形物は比較剤の土壤薫蒸剤と同様の薫蒸効果を有することがわかった。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の土壤薫蒸剤含有固形物は土壤薫蒸剤の高濃度エマルジョン液から製造

しているため、乾燥時の負荷の少ない高い含有量の土壤熏蒸剤含有固形物である。本固形物は人が土壤熏蒸剤の臭気を感じないほど、土壤熏蒸剤の放出が極度に制御されているため、農家が簡便に取り扱うことが可能である。また、同固形物を土壤に処理すると、速やかに、且つ、短期間で土壤を熏蒸することができ、1年間の作物の作付け回数を減じることがなく、作物生産において有用である。

請求の範囲

- [1] 土壤薫蒸剤を60重量%以上85重量%以下、ゼラチンを0.5重量%以上15重量%以下、無機鉱物を0重量%以上10重量%以下、2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類を1重量%以上15重量%以下、水を0.5重量%以上20重量%以下の量を含有することを特徴とする土壤薫蒸剤含有固形物。
- [2] 土壤薫蒸剤が沸点が40℃以上で且つ、蒸気圧が70Pa/20℃以上である土壤薫蒸剤であることを特徴とする請求項1項に記載の土壤薫蒸剤含有固形物。
- [3] 土壤薫蒸剤がクロルピクリン、D-D、及びイソチアン酸アリルから選ばれる1種以上の土壤薫蒸剤であることを特徴とする請求項2記載の土壤薫蒸剤含有固形物。
- [4] 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類が水可溶性のアルギン酸塩、ローメキシルペクチン、及びカップーカラギーナンから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか一項に記載の土壤薫蒸剤含有固形物。
- [5] 以下の(a)〜(c)の工程を通して製造されることを特徴とする請求項1記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。
- (a) 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類の水溶液と土壤薫蒸剤、ゼラチン、及び無機鉱物を攪拌して、10重量%以上85重量%以下の土壤薫蒸剤を含有するO/W型エマルジョン液を製造する、
- (b) 工程(a)で得られたエマルジョン液を2価以上の金属塩と反応させて、ゲル化物を製造する、
- (c) 工程(b)で得られたゲル化物を乾燥させて土壤薫蒸剤含有固形物を製造する。
- [6] 土壤薫蒸剤がクロルピクリン、D-D、及びイソチアン酸アリルから選ばれる1種以上の土壤薫蒸剤であることを特徴とする請求項5記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。
- [7] 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類を土壤薫蒸剤に対して、1重量%以上15重量%以下の量を使用することを特徴とする請求項5、6のいずれか一項に記載の土壤薫蒸剤含有固形物の製造法。
- [8] 2価以上の金属塩と反応してゲル化する多糖類が水可溶性のアルギン酸塩、ローメキシルペクチン、及びカップーカラギーナンから選ばれる1種以上であることを特

徴とする請求項5〜7のいずれか一項に記載の土壤薰蒸剤含有固形物の製造法。

- [9] ゼラチンを土壤薰蒸剤に対して、0.5重量%以上15重量%以下の量を使用することを特徴とする請求項5〜8のいずれか一項に記載の土壤薰蒸剤含有固形物の製造法。
- [10] 無機鉱物を土壤薰蒸剤に対して、0%以上10重量%以下の量を使用することを特徴とする請求項5〜9のいずれか一項に記載の土壤薰蒸剤含有固形物の製造法。
- [11] 工程(b)で得られるゲル化物を乾燥させて、水を土壤薰蒸剤含有固形物に対して、0.5重量%以上20重量%以下の量にすることを特徴とする請求項5〜10のいずれか一項に記載の土壤薰蒸剤含有固形物の製造法。
- [12] 請求項5〜11のいずれか一項に記載の工程(c)の方法により製造される土壤薰蒸剤含有固形物。
- [13] 請求項5〜10いずれか一項に記載の工程(b)の方法で製造されるゲル化物。
- [14] 請求項5〜10いずれか一項に記載の工程(a)の方法で製造されるO/W型エマルジョン液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A01N25/04, 25/18, 29/02, 33/18, 47/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N25/04, 25/18, 29/02, 33/18, 47/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 51-19133 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 February, 1976 (16.02.76), Full text (Family: none) | 1-14 |
| A | JP 55-25456 A (Research Institute For Production Development), 23 February, 1980 (23.02.80), Full text (Family: none) | 1-14 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2005 (01.02.05)

Date of mailing of the international search report
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A01N25/04, 25/18, 29/02, 33/18, 47/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A01N25/04, 25/18, 29/02, 33/18, 47/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | J P 51-19133 A (旭硝子株式会社) 1976. 02. 16, 全文 (ファミリーなし) | 1-14 |
| A | J P 55-25456 A (財団法人生産開発科学研究所) 1980. 02. 23, 全文 (ファミリーなし) | 1-14 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 02. 2005

国際調査報告の発送日

22. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4 H

3 2 3 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3441